

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 25586

(54) Procédé de polymérisation de l'éthylène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 10/02, 4/34.

(22) Date de dépôt 24 août 1976, à 15 h 2 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 12 du 24-3-1978.

(71) Déposant : COMBINATUL PETROCHIMIC PITESTI, résidant en Roumanie.

(72) Invention de : Ioan Tincu, Andrei Grigorescu et Dan Vlahel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont, 42, avenue du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de polymérisation de l'éthylène à haute pression et en présence de certains peroxydes organiques, jouent le rôle d'initiateurs de polymérisation.

5 Dans la littérature on décrit un grand nombre de procédés pour la polymérisation de l'éthylène qui conduisent aux grandes variétés de sortes de polyéthylène ayant différentes propriétés.

Les procédés de polymérisation de l'éthylène à haute pression conduisent à une gamme de polymères ayant des densités comprises entre 0,900 et 0,935 et se mettent en oeuvre essentiellement dans deux types de réacteurs :
10 autoclave et tubulaire. Le réacteur autoclave comporte une ou plusieurs zones de réaction délimitées par des tambours fixés sur l'agitateur et les processus qui ont lieu dans ce type de réacteur, sont autothermes c'est-à-dire dans lesquels l'énergie calorifique générée par la réaction est absorbée par l'éthylène froid qui entre dans le réacteur et éliminée en même temps avec le mélange de
15 réaction.

Les types de polymères de l'éthylène fabriqués à haute pression dans le réacteur autoclave s'utilisent pour la fabrication de film pour le soufflage, l'injection et le recouvrement et se caractérisent par la combinaison de certaines propriétés comme la résistance mécanique et chimique, les propriétés élec-
20 triques isolantes, la clarté en film mince etc... Pour l'initiation du processus de polymérisation on peut utiliser une large gamme de peroxydes organiques comme par exemples : peroxyde de lauroyle, peroxyde de nonanoyl, diterbutylperoxyde, terbutylperacétate, terbutylperoxyisobutyrate, peroxyde de capriloyl.

Les propriétés du polymère obtenu sont principalement affectées par
25 la pression, la température, le débit et la pureté de l'éthylène. La variation contrôlée de la température de la pression ou de la pureté de l'éthylène ainsi que des trois variables simultanément, à un débit constant, entraîne des variations des propriétés du polymère.

L'augmentation du débit d'éthylène introduit dans le réacteur pour les
30 types usuels d'initiateurs peroxydiques, produit une détérioration des propriétés du polyéthylène. Ainsi l'augmentation du débit d'éthylène conduit à la croissance du rapport de gonflage en raison d'un agrandissement du degré de ramification longue apparue par suite d'une concentration élevée des radicaux libres aux vitesses de réaction grandes. De la même façon sont affectées l'opacité, la
35 clarté et l'éclat du film.

Pour maintenir une réaction stable au sommet du récipient de réaction pour une conversion constante, et d'une augmentation du débit d'éthylène froid introduit est nécessaire l'augmentation des températures de réactions, ce qui conduit d'une part à la détérioration des propriétés et d'autre part à des conso-
40 mations plus grandes des initiateurs et des solvants des initiateurs.

On connaît des procédés qui utilisent des initiateurs très actifs, avec des températures de décomposition basses comme : le terbutylperpivalate, le diisopropylperoxydicarbonate, le terbutylperacétate, le terbutylperoxyisopropylcarbonate, mais ils sont difficile à manipuler, nécessitent des installations
5 spéciales de stockage et déterminent le plus souvent une instabilité de la réaction.

La présente invention supprime les inconvénients ci-dessus par l'introduction dans le milieu de réaction d'un initiateur de type peroxydique et à savoir plus précisément le pernéodécanoate de terbutyle en concentration de 5 à
10 40 % dans l'isodécane.

Les exemples ci-dessous sont donnés pour illustrer le procédé selon l'invention :

Exemple 1.

L'éthylène est comprimé et introduit dans un réacteur de type autoclave d'une
15 capacité de 250 litres, muni d'un système d'agitation et divisé en trois zones de réaction par des tambours fixés sur l'agitateur.

L'alimentation des réactifs dans les différentes zones se fait de la manière suivante :

- Zone I - 10.000 kg/h d'éthylène avec 42 l/h d'une solution à 30 % en poids de peroxyde de lauroyle dans une huile blanche légère ;
20
- Zone II - 2.000 kg/h d'éthylène avec 10 l/h d'une solution à 6 % en poids de perbenzoate de terbutyle dans une huile blanche légère ;
- Zone III - 2,9 l/h d'une solution de diterbutylperoxyde à 3 % en poids dans une huile blanche légère.

25 Température d'entrée de l'éthylène = 40°C.

Pression de réaction : 1.350 atm.

Températures dans les différentes zones :

- Zone I - 185°C ;
- Zone II - 235°C ;
- 30 - Zone III - 280°C.

Dans ces conditions, on produit 2.200kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1.

Exemple 2.

L'éthylène est comprimé et introduit dans un réacteur semblable à celui de
35 l'exemple 1. L'alimentation des réactifs dans les différentes zones de réaction se fait comme suit :

- Zone I - 11.250 kg/h d'éthylène avec 50 l/h d'une solution à 30 % en poids de peroxyde de lauroyle dans une huile minérale ;
- Zone II - 3.750 kg/h d'éthylène avec 12,5 l/h d'une solution à 6 % en poids
40 de perbenzoate de terbutyle dans une huile minérale ;

- Zone III - 3 l/h d'une solution à 3 % en poids de diterbutylperoxyde dans une huile minérale.

Température d'entrée de l'éthylène : 40°C ;

Pression de réaction : 1.400 atm.

5 Température dans les différentes zones :

- Zone I - 190°C
- Zone II - 235°C
- Zone III - 280°C

Dans ces conditions, on produit 2.500 kh/h de polyéthylène dont les caractéristiques
10 sont répertoriées dans le Tableau I.

Exemple 3.

Le processus décrit dans le présent exemple est semblable à celui de l'exemple 2 avec la différence que dans la zone I on introduit 22 l/h d'une solution à 37 % en poids de peroxyde de nonanoyle dans une huile minérale.

15 On produit 2.500 kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau I.

Exemple 4.

Le processus décrit dans le présent exemple est semblable à celui de l'exemple 2 avec la différence que dans la zone II on introduit 14 l/h d'une
20 solution à 37 % en poids de peroxyde de nonanoyle dans une huile minérale.

La température de la zone II est de 210°C.

Dans ces conditions on produit 2.600 kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau I ;

25 Ces exemples illustrent le procédé de polymérisation en l'absence d'initiateurs pernéodécanoate de terbutyle et les propriétés du polyéthylène ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau I.

Exemple 5.

L'éthylène est comprimé et introduit dans un réacteur de type autoclave d'une capacité de 250 l, muni d'un système d'agitation et divisé en 4 zones de
30 réaction par des tambours fixés sur l'agitateur. L'alimentation des réactifs des différentes zones se fait de la manière suivante :

- Zone I - 5.000 kg/h d'éthylène avec 27 l/h d'une solution à 25 % en poids de pernéodécanoate de terbutyle dans l'isododécane.
- Zone II - 9.000 kg/h d'éthylène avec 14 l/h d'une solution à 37 % en poids
35 de peroxyde de nonanoyle dans une huile minérale.
- Zone III - 5.000 kg/h d'éthylène avec 17 l/h d'une solution à 4 % en poids de peroctoate de terbutyle dans une huile minérale.
- Zone IV - 2,8 l/h d'une solution à 3 % en poids de diterbutylperoxyde dans une huile minérale.

40 La température d'entrée de l'éthylène est de 35°C.

2362869

Pression de réaction : 1.400 at.

Températures dans les différentes zones : - Zone I - 165°C
 - Zone II - 175°C
 - Zone III - 220°C
 - Zone IV - 280°C

5

Dans ces conditions, on produit 3.400 kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

10

Exemple 6.

Le processus décrit dans le présent exemple est semblable à celui de l'exemple 2 avec la différence que dans la zone I on introduit 35 l/h d'une solution à 15 % en poids de pernéodécanoate de terbutyle dans l'isodécane.

15 La température de la zone I est de 170°C.

Dans ces conditions on produit 2.600 kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

Exemple 7.

20 Le processus décrit dans cet exemple est semblable à celui de l'exemple 2 avec la différence que dans la zone I on introduit 20 l/h d'une solution à 25 % en poids de pernéodécanoate de terbutyle dans l'isodécane.

La température de la zone I est de 160°C.

Dans ces conditions on produit 2.600 kg/h de polyéthylène dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1.

PROPRIETES		EXEMPLES						
		1	2	3	4	5	6	7
MDI g/10'	(a)	0,28	0,31	0,30	0,32	0,30	0,31	0,29
Densité g/cc	(b)	0,9205	0,9208	0,9208	0,9210	0,9210	0,9215	0,9215
Rapport de gonflage	(c)	1,52	1,54	1,54	1,44	1,39	1,40	1,42
Eclat (u)	(d)	40	40	40	48	55	58	57
Opacité %	(e)	20	22	22	18	16	14,7	16
Résistance à l'impact P50.g	(f)	880	800	840	950	1000	1050	1000
Allongement de rupture %	(g)	500	525	500	675	725	725	700
Résistance à la traction kgf/cm ² .min	(h)	110	125	125	160	180	180	190

(a) ASTM D 1238-65 T

(b) BS 3412:1966

(c) Le rapport des diamètres extrudée/capillaire

(d) ASTM D 2457-65 T

(e) ASTM D 1003-61

(f) BS 2782-306 F

(g) ASTM D 1248-68

(h) ASTM 638-67

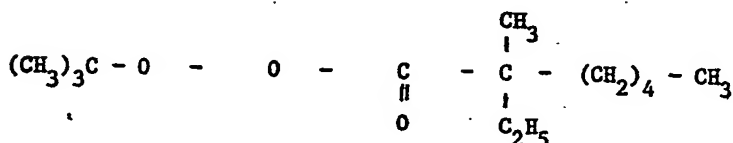
BEST AVAILABLE COPY

L'objet de la présente invention est l'emploi dans la polymérisation à haute pression de l'éthylène dans un réacteur autoclave d'un initiateur de haute activité, facile à manipuler et de permettre d'obtenir avec de grands débits et dans des conditions de stabilité parfaite de la réaction des polymères présentant des propriétés d'utilisation améliorées.

Conformément à l'invention la demanderesse a découvert que le polyéthylène basse densité présentant une bonne caractéristique d'utilisation dans la fabrication des films, des câbles, dans les injections et le soufflage, peut être produit par la polymérisation d'éthylène en deux ou plusieurs zones de réaction en employant le pernéodécanoate de terbutyle comme initiateur dans la première zone. L'éthylène est polymérisé en deux ou plusieurs zones de réaction dans un domaine de température compris entre 100°C et 300°C et de pression compris entre 400 et 3000 at, le pernéodécanoate de terbutyle étant utilisé dans la zone I à des températures essentiellement plus basses que dans les autres zones.

Jusqu'à cette invention le pernéodécanoate de terbutyle n'a pas été utilisé dans les conditions décrites dans la présente demande.

L'initiateur utilisé est en effet un perester de l'acide pernéodécanoïque, le composant de base ayant la formule :



On sait que l'alkylation conduit à une stabilisation spécifique du centre des radicaux libres et à une diminution de l'énergie de dissociation. En ce qui concerne l'atome de carbone tertiaire, on connaît l'effet de répulsion stérique lequel usuellement s'agrandit exponentiellement avec le degré d'alkylation. On suppose que la relaxation de la tension de transition de l'atome de carbone tétraédrique vers le centre triangulaire hybridé sp^2 conduit à des réactions plus fortes pour les groupes remplaçants volumineux qu'envers les moins volumineux.

En conséquence, l'initiateur employé a une énergie d'activation basse, la stabilité des radicaux produits est plus grande et ledit initiateur possède donc des qualités excellentes d'initiation.

L'initiateur est introduit dans le récipient de réaction en solution dans un solvant hydrocarboné en concentration de 5-40% en poids. En raison de son excellente solubilité, il peut être employé avec une gamme très large de solvants à température ambiante.

On a mentionné ci-dessus que le processus de polymérisation était

conduit en deux ou plusieurs zones. Dans la première zone est introduit le per-néodécanoate de terbutyle et le régime de température se maintient entre 130-210°C. Dans les zones suivantes se forme un gradient croissant de température en utilisant le peroxyde de terbutyle, le peroxyde de nonanoyl, le perbenzoate de terbutyle, 5 le peroxyde de lauroyle, le terbutylperoctoate, le terbutylperisobutyrate, le di-cumilperoxyde, le diisobutylperoxyde, l'acétylperoxyde.

On peut utiliser une ou plusieurs arrivées d'éthylène et la quantité totale peut être introduite dans la zone I ou par degré tout le long du réacteur. La température d'alimentation de l'éthylène est comprise entre 0 et 60°C.

10 Le réacteur est muni d'un agitateur à palettes ou turbine.

Le processus est dirigé avec ou sans agents modificateurs ou de transfert de chaîne.

L'invention se rapporte aux homopolymères d'éthylène mais peut être appliquée aussi à la copolymérisation de l'éthylène avec différents comonomères.

15 La présente invention présente l'avantage d'obtenir un polyéthylène possédant des propriétés physico-mécaniques améliorées.

2362869

• REVENDICATION

Procédé de polymérisation de l'éthylène à une pression supérieure à 400 atm. et à une température comprise entre 100 et 300°C, en présence d'initiateurs, caractérisé par le fait qu'on introduit dans le milieu de réaction
5 un initiateur de type peroxydique et à savoir le pernéodécanoate de terbutyle sous la forme d'une solution à 5 - 40 % en poids dans l'isodécane.